

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-186279(P2000-186279  
A)

(43)【公開日】

平成12年7月4日(2000. 7. 4)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成12年7月4日(2000. 7. 4)

## Technical

(54)【発明の名称】

エアゾール型撥水処理剤

(51)【国際特許分類第7版】

C09K 3/18 104

3/30

【FI】

C09K 3/18 104

3/30 G

R

S

【請求項の数】

5

【出願形態】

OL

【全頁数】

13

【テーマコード(参考)】

4H020

【Fターム(参考)】

4H020 BA32

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 186279 (P2000 -  
186279A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 July 4 days (2000.7 . 4)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 July 4 days (2000.7 . 4)

(54) [Title of Invention]

AEROSOL TYPE WATER-REPELLENT TREATMENT  
MEDICINE

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C09K 3/18 104

3/30

[FI]

C09K 3/18 104

3/30 G

R

S

[Number of Claims]

5

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

13

[Theme Code (For Reference)]

4 H020

[F Term (For Reference)]

4 H020 BA 32

## Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平10-365475

Japan Patent Application Hei 10 - 365475

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成10年12月22日(1998. 12. 22)

1998 December 22 days (1998.12. 22)

## Parties

## Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000002060

000002060

【氏名又は名称】

[Name]

信越化学工業株式会社

SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-057-0064 )

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Otemachi 2-6-1

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000105648

000105648

【氏名又は名称】

[Name]

コニシ株式会社

KONISHI CO., LTD.

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Doshu-cho 1-6-1 0 number

## Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

宮台 進二

Miyadai Shinji

【住所又は居所】

[Address]

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

Inside of Gumma Prefecture Usui-gun Matsuida-machi Oaza Hitomi 1 10 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064 ) Silicon Electronic Materials Research Laboratory

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

榑原 章

Sakakibara chapter

【住所又は居所】

[Address]

埼玉県浦和市西堀5-3-35 コニシ株式会社  
浦和研究所内

Inside of Saitama Prefecture Urawa City Nishibori 5 - 3 - 35  
Konishi Co., Ltd. Urawa research laboratory

# Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100062823

【弁理士】

【氏名又は名称】

山本 亮一（外2名）

# Abstract

(57)【要約】

【課題】

環境に悪影響を及ぼすことが少なく、簡便な処理方法で、繊維等の被処理物に従来品よりも優れた撥水性、撥水持続性を付与することができるエアゾール型撥水処理剤。

【解決手段】

(A)下記(a)、(b)、(c)の3成分からなる撥水剤成分、(B)有機溶剤、(C)噴射ガス、からなるエアゾール型撥水処理剤。

(a) $R^1_3SiO_{1/2}$  単位、 $R^1_2SiO$  単位、 $R^1 SiO_{3/2}$  単位、 $SiO_2$  単位からなる有機溶剤可溶性固形シリコーン樹脂  $a^1$  及びまたは、1分子中に1個のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物と、アクリレート及びまたはメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとをラジカル重合させてなる共重合体である有機溶剤可溶性シリコーングラフトアクリル樹脂  $a^2$  (b)金属アルコキッドまたはその部分加水分解縮合物、(c)オルガノポリシロキサン。

# Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100062823

[Patent Attorney]

[Name]

Yamamoto Ryoichi (2 others )

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

adverse effect is caused to environment, aerosol type water-repellent treatment medicine which can grant water repellency, water repellency retention which is small , with simple processing method, in fiber or other matter being treated is superior in comparison with conventional goods .

[Means to Solve the Problems]

(A ) description below (a ), (b ), aerosol type water-repellent treatment medicine which consists of the water repellent component、(B ) organic solvent、(C ) spray gas、 which consists of 3 component of (c ) .

radical polymerization doing radically polymerizable monomer which designates organopolysiloxane compound and acrylate and/or methacrylate which possess radically polymerizable group of 1 in organic solvent soluble solid silicone resin  $a^1$  and/or、1 molecule which consists of (a )  $R^1_3SiO_{1/2}$  unit、 $R^1_2SiO$  unit、 $R^1 SiO_{3/2}$  unit、 $SiO_2$  unit as main component organic solvent solubility silicone graft acrylic resin  $a^2$  (b ) metal alkoxide or partially hydrolyzed condensate、(c ) organopolysiloxane。 which is a copolymer which becomes

[Claim(s)]

[Claim 1]

(A)下記(a)、(b、	)、(c)の3成分からなる撥水剤成分	0.2～20 重量%
b、(A ) description below (a),	) water repellent component which consists of 3 component of (c )	0.2 - 20 weight%
(B)有機溶剤		30～98.8 重量%、

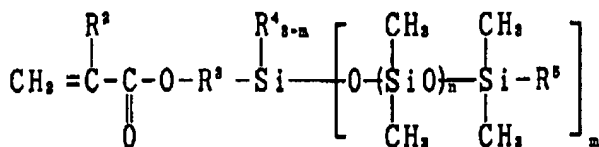
(B ) organic solvent										30 - 98.8 weight%、		
(C) 噴射ガス											1 ~ 50 重量	量%、
(C ) spray gas											1 to 50 weight	weight%、

からなるエアゾール型撥水処理剤。

aerosol type water-repellent treatment medicine which consists of.

(a)  $R^1_3SiO_{1/2}$  単位、 $R^1_2SiO$  単位、 $R^1SiO_{3/2}$  単位、 $SiO_2$  単位(ここで  $R^1$  は、それぞれ独立した同種または異種の炭素数 1~10 の非置換または置換の一価炭化水素基)からなり、 $R^1_3SiO_{1/2}$  単位と  $SiO_2$  単位の合計量が 80 モル%以上であり、しかもこれらの単位を、 $(R^1_3SiO_{1/2} + R^1_2SiO + R^1SiO_{3/2})/SiO_2 = 0.5 \sim 1.5$  (モル比) の割合で含有する有機溶剤可溶性固形シリコン樹脂  $a^1$  及びまたは、下記一般式(化 1)で示される 1 分子中に 1 個のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物と、アクリレート及びまたはメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとをラジカル重合させてなる共重合体である有機溶剤可溶性シリコングラフトアクリル樹脂  $a^2$

It consists of (a)  $R^1_3SiO_{1/2}$  unit,  $R^1_2SiO$  unit,  $R^1SiO_{3/2}$  unit,  $SiO_2$  unit (Here as for  $R^1$ , monovalent hydrocarbon group of unsubstituted or substituted of carbon number 1~10 of the same kind or different kind which becomes independent respectively), organic solvent solubility silicone graft acrylic resin  $a^2$  where the total amount of  $R^1_3SiO_{1/2}$  unit and  $SiO_2$  unit is 80 mole % or more, furthermore radical polymerization doing radically polymerizable monomer which designates organopolysiloxane compound and acrylate and/or methacrylate which possess radically polymerizable group of 1 in 1 molecule which is shown with organic solvent soluble solid silicone resin  $a^1$  and/or, below-mentioned General Formula (Conversion 1) which contains these unit, at ratio of the  $(R^1_3SiO_{1/2} + R^1_2SiO + R^1SiO_{3/2})/SiO_2 = 0.5 \sim 1.5$  (mole ratio) as main component is copolymer which becomes



【化 1】

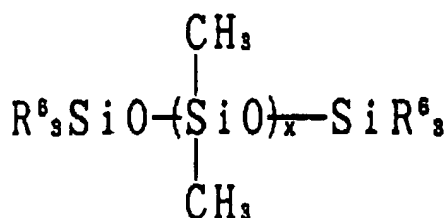
[Chemical Formula 1]

(ここで、 $R^2$  は水素原子またはメチル基、 $R^3$  は主鎖中に酸素原子を含有することもある、炭素原子数 1~12 の 2 価の炭化水素基、 $R^4$  はメチル基またはトリメチルシロキシ基、 $R^5$  は炭素原子数 1~4 の 1 価の炭化水素基、 $n$  は 3~200 の整数、 $m$  は 1~3 の整数を表す) 100 重量部、(b) 金属アルコキシドまたはその部分加水分解縮合物 2~400 重量部、(c) 下記一般式(化 2)で示されるオルガノポリシロキサン 1~300 重量部。

(Here, as for  $R^2$  as for hydrogen atom or methyl group,  $R^3$  there are also times when the oxygen atom is contained in main chain, as for hydrocarbon group,  $R^4$  of divalent of the number of carbon atoms 1~12 as for methyl group or trimethyl siloxy group,  $R^5$  as for hydrocarbon group,  $n$  of univalent of number of carbon atoms 1~4 as for integer,  $m$  of 3 - 200 integer 1 - 3 is displayed.) organopolysiloxane 1~300 parts by weight, which is shown with 100 parts by weight, (b) metal alkoxide or partially hydrolyzed condensate 2~400 parts by weight, (c) below-mentioned General Formula (Conversion 2)

【化 2】

[Chemical Formula 2]



(ここで R<sup>6</sup> は、それぞれ独立の同種または異種の炭素数 1~10 の非置換または置換の 1 価炭化水素基、x は平均値で、25 deg C における動粘度が 5~1,000,000 センチストークスとなる数である)

【請求項 2】

(a)の有機溶剤可溶性固形シリコン樹脂 a<sup>1</sup> の R<sup>1</sup> がすべてメチル基である請求項 1 記載のエアゾール型撥水処理剤。

【請求項 3】

(b)の金属アルコキシドがチタンアルコキシドである請求項 1 記載のエアゾール型撥水処理剤。

【請求項 4】

(c)のオルガノポリシロキサン官能基 R<sup>6</sup> がすべてメチル基である請求項 1 記載のエアゾール型撥水処理剤。

【請求項 5】

(B)の有機溶剤がアルコールを主成分とする請求項 1 記載のエアゾール型撥水処理剤。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はエアゾール型撥水処理剤に関し、環境に悪影響を及ぼすことが少なく、簡便な処理方法で、繊維等に持続性に優れた撥水性を付与することのできるエアゾール型撥水処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、天然もしくは合成繊維に撥水性を付与する方法として、シリコン系の撥水処理剤を用いて処理する方法が知られているが、処理温度が高いために、この方法を適用できる繊維

(Here as for R<sup>6</sup>, as for univalent hydrocarbon group, x of unsubstituted or substituted of carbon number 1~10 of respective independent same kind or different kind with mean, it is a quantity where kinematic viscosity in 25 deg C becomes 5 - 1,000,000 centistokes. )

[Claim 2]

aerosol type water-repellent treatment medicine which is stated in Claim 1 where R<sup>1</sup> of the organic solvent soluble solid silicone resin a<sup>1</sup> of (a) is methyl group entirely.

[Claim 3]

aerosol type water-repellent treatment medicine which is stated in Claim 1 where metal alkoxide of the(b) is titanium alkoxide.

[Claim 4]

aerosol type water-repellent treatment medicine which is stated in Claim 1 where functional group R<sup>6</sup> of the organopolysiloxane of (c) is methyl group entirely.

[Claim 5]

organic solvent of (B) aerosol type water-repellent treatment medicine which is stated in Claim 1 which becomes with alcohol as main component.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards aerosol type water-repellent treatment medicine, adverse effect is caused to the environment, it regards aerosol type water-repellent treatment medicine which can grant water repellency which is small, with simple processing method, in fiber etc is superior in retention.

[0002]

[Prior Art]

From until recently, method which is treated as method which grants water repellency to natural or synthetic fiber, making use of water-repellent treatment medicine of silicone type is known, but because treatment temperature is high, the

の種類が限定されるだけでなく、処理時間が長く生産性が悪い上、持続性が十分でないという欠点があった。

上記の問題点を改善するために、加熱により架橋反応させ、撥水性及びその持続性を発現させる提案もなされているが、(特公昭 51-9440 号、特公昭 51-27465 号及び特公昭 53-4158 号の各公報参照)、処理温度が低かったり、処理時間が短いと十分な持続性を有する撥水性を得ることができず、未だ満足すべき撥水処理剤は得られていない。

また、分子内にパーフルオロまたはフルオロアルキル基を含有する重合可能な単量体の重合物、或いはこの単量体と他の重合可能な単量体との共重合体であるフッ素系重合体を、繊維織物等に処理すると比較的少量で優れた撥水効果、更に防汚効果を発揮することも知られており、これらは皮革や建材等の分野で、表面処理剤としても利用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

このように繊維製品や皮革、建材等に撥水性を付与しようとする場合、一般使用者にとっては、その使用の簡便性からして、エアゾールスプレー型が最も好ましい。

しかし、エアゾールのスプレー型撥水剤の効果が十分に発現されるためには、撥水剤の組成に種々の制約が課せられる。

即ち、(1)エアゾールの噴射ガスと配合原液との相溶親和性が優れていること、(2)撥水剤成分が撥水剤組成物中に均一に溶解していること、(3)撥水剤組成物を噴射した時、被処理物表面を濡らし易く、適度な浸透性を有していることなどの要件を備えていることが必要であり、これらの要件を満足したときに、エアゾールスプレーが均一に噴射され、被処理物に粉吹き現象、毛羽立ち現象、白化現象などを生じない、良好な撥水性や防汚性などが付与できる。

【0004】

さらに一般使用者にとって重要なことは、安全性に優れていること及び不快臭がないことであるが、これらの問題は主として撥水剤組成物に

types of fiber which can apply this method it is limited not only, process time to be long in addition to fact that productivity is bad, There was a deficiency that retention is not fully.

crosslinking reaction making in order to improve above-mentioned problem, with heating, also proposition which reveals water repellency and its retention has done, but when (Each disclosure reference of Japan Examined Patent Publication Sho 51-9440 number, Japan Examined Patent Publication Sho 51-27465 number and Japan Examined Patent Publication Sho 53-4158 number), treatment temperature is low, process time is short, not be able to acquire water repellency which possesses sufficient retention, water-repellent treatment medicine which still it should be satisfied is not acquired.

In addition, when fluoropolymer which is of perfluoro or of polymer, of polymerizable monomer which contains fluoroalkyl group or a copolymer of this monomer and the other polymerizable monomer in intramolecular, is treated in fiber woven article etc water-repellant effect, which is superior in relatively small amount furthermore it is known, that antifouling effect is shown, these are utilized with leather and building material or other field, as surface treatment agent.

【0003】

[Problems to be Solved by the Invention]

This way when it tries to grant water repellency to fiber product and leather, building material etc, simplicity mustard of use, aerosol spray type is most desirable for the general user.

But, in order for effect of spray type water repellent of aerosol to be revealed in fully, various constraint is assigned in composition of water repellent.

Namely, mixed affinity of spray gas and combination starting liquid of the (1) aerosol is superior, when (2) water repellent component is dissolving in uniform in water repellent composition, (3) water repellent composition spray doing, it has thing or other requisite which is easy to soak matter being treated surface, suitable penetrating has possessed, being necessary, when satisfying these requisite, aerosol spray spray makes uniform, chalking phenomena, fuzz phenomena, whitening phenomena etc is not caused in matter being treated, can grant satisfactory water repellency and antifouling property etc.

【0004】

Furthermore important thing, it is to be superior in safety and not to be bad odor for general user, but these problem are related to organic solvent which is combined in water

配合される有機溶剤に関連する。

前記公知のフッ素系重合体は、毒性の少ないエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類を主成分とする溶剤を使用した場合、溶解が困難であるから、前記エアゾール型スプレーの要件を満たすことができない。

しかし、近年環境衛生上の問題が重要視され、より安全なアルコール類主体の溶剤を使用することが求められている。

また前記フッ素系重合体を用いたエアゾール型スプレーにおいては安全性に問題のある溶剤を使用せざるを得ず、処理される生地によっては、撥水性が発現し難いものもあり、より汎用性で優れた撥水剤が求められている。

【0005】

【課題を解決するための手段】

以上の問題を解決するため、発明者らは従来のエアゾール型スプレーの代替品について鋭意検討した結果、特定のシリコン樹脂またはシリコーングラフトアクリル樹脂、特定のオルガノポリシロキサン、金属アルコキシルから構成される撥水剤成分をアルコールを主成分とする有機溶剤に溶解したものが、この問題を解決することができることを見いだした。

即ち、本発明は、環境に悪影響を及ぼすことが少なく、簡便な処理方法で、繊維等の被処理物に従来品よりも優れた撥水性、撥水持続性を付与することができるエアゾール型撥水処理剤を提供するものである。

本発明は(A)下記(a)、(b)、(c)の3成分から成る撥水剤成分 0.2~20 重量%、(B)有機溶剤 30~98.8 重量%、(C)噴射ガス 1~50 重量%からなるエアゾール型撥水処理剤である。

即ち、(a)  $R^1_3SiO_{1/2}$  単位、 $R^1_2SiO$  単位、 $R^1SiO_{3/2}$  単位、 $SiO_2$  単位(ここで  $R^1$  は、それぞれ独立の同種または異種の炭素数 1~10 の非置換または置換の一価炭化水素基)からなり、 $R^1_3SiO_{1/2}$  単位と  $SiO_2$  単位の合計量が 80 モル%以上であり、しかもこれらの単位が、 $(R^1_3SiO_{1/2} + R^1_2SiO + R^1SiO_{3/2})/SiO_2 = 0.5 \sim 1.5$  (モル比)の割合で存在する有機溶剤可溶性固形シリコン樹脂  $a^1$  及びまたは、下記一般式(化 3)で示される 1 分子中に 1 個のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物と、アクリレート及びまたはメタクリレートを主とするラジカル重

repellant composition mainly.

Because as for fluoropolymer of aforementioned public knowledge, when solvent which designates ethanol, isopropyl alcohol or other alcohols where toxicity is little as main component is used, melting is difficult, requisite of aforementioned aerosol type spray is filled up, it is not possible.

But, recently problem on environment hygiene is attached importance, from the solvent of safe alcohols main component is used is sought.

In addition solvent which has problem in safety regarding the aerosol type spray which uses aforementioned fluoropolymer must be used, with texture which is treated, there are also some which water repellency is difficult to reveal, from water repellent which is superior in commodity is sought.

【0005】

[Means to Solve the Problems]

In order to solve problem above, as for inventors result of the diligent investigation, those which are melted in organic solvent which designates alcohol as main component, can solve this problem discovered water repellent component which is formed from specific silicone resin or silicone graft acrylic resin, specific organopolysiloxane, metal alkoxide concerning substitute of conventional aerosol type spray.

Namely, this invention causes adverse effect to environment, it is small, with simple processing method, it is something which offers aerosol type water-repellent treatment medicine which can grant water repellency, water repellency retention which is superior in comparison with the conventional goods in fiber or other matter being treated.

this invention (A) description below (a), (b), is aerosol type water-repellent treatment medicine which consists of water repellent component 0.2~20 weight%, (B) organic solvent 30~98.8 weight%, (C) spray gas 1~50 weight% which consists of 3 component of (c).

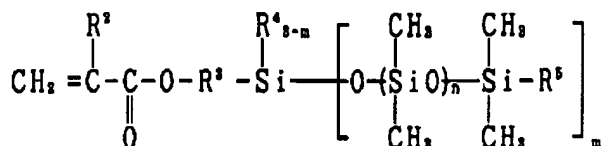
Namely, to consist of (a)  $R^1_3SiO_{1/2}$  unit,  $R^1_2SiO$  unit,  $R^1SiO_{3/2}$  unit,  $SiO_2$  unit (Here as for  $R^1$ , monovalent hydrocarbon group of unsubstituted or substituted of carbon number 1~10 of respective independent same kind or different kind), total amount of  $R^1_3SiO_{1/2}$  unit and the  $SiO_2$  unit being 80 mole % or more, furthermore these unit, radical polymerization doing the radically polymerizable monomer which makes organopolysiloxane compound and acrylate and/or methacrylate which possess radically polymerizable group of 1 in 1 molecule which is shown with organic solvent soluble solid silicone resin  $a^1$  and/or, below-mentioned General Formula (Conversion 3) which exists at ratio of

合性モノマーとをラジカル重合させてなる共重合体である有機溶剤可溶性シリコングラフトアクリル樹脂  $a^2$

$(R^1_3SiO_{1/2} + R^1_2SiO + R^1SiO_{3/2}) / SiO_2 = 0.5 \sim 1.5$  (mole ratio) main organic solvent solubility silicone graft acrylic resin  $a^2$  which is a copolymer which becomes

【化 3】

[Chemical Formula 3]

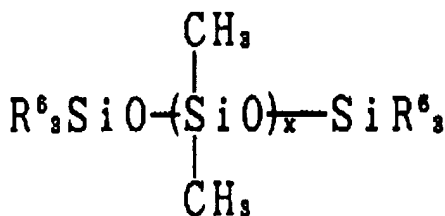


(ここで、 $R^2$  は水素原子またはメチル基、 $R^3$  は主鎖中に酸素原子を含有することもある、炭素原子数 1~12 の 2 価の炭化水素基、 $R^4$  はメチル基またはトリメチルシロキシ基、 $R^5$  は炭素原子数 1~4 の 1 価の炭化水素基、 $n$  は 3~200 の整数、 $m$  は 1~3 の整数を表す) 100 重量部、(b) 金属アルコキシドまたはその部分加水分解縮合物 2~400 重量部、(c) 下記一般式(化 4)で示されるオルガノポリシロキサン 0~300 重量部。

(Here, as for  $R^2$  as for hydrogen atom or methyl group,  $R^3$  there are also times when the oxygen atom is contained in main chain, as for hydrocarbon group,  $R^4$  of divalent of the number of carbon atoms 1~12 as for methyl group or trimethyl siloxy group,  $R^5$  as for hydrocarbon group,  $n$  of univalent of number of carbon atoms 1~4 as for integer,  $m$  of 3 - 200 integer 1 - 3 is displayed. ) organopolysiloxane 0~300 parts by weight, which is shown with 100 parts by weight, (b) metal alkoxide or partially hydrolyzed condensate 2~400 parts by weight, (c) below-mentioned General Formula (Conversion 4)

【化 4】

[Chemical Formula 4]



(ここで  $R^6$  は、それぞれ独立の同種または異種の炭素数 1~10 の非置換または置換の 1 価炭化水素基、 $x$  は平均値で、25 deg C における動粘度が 5~1,000,000 センチストークスとなる、数である)

(Here as for  $R^6$ , as for univalent hydrocarbon group,  $x$  of unsubstituted or substituted of carbon number 1~10 of respective independent same kind or different kind with mean, kinematic viscosity in 25 deg C becomes 5 - 1,000,000 centistokes, it is a number. )

【0006】

[0006]

【発明の実施の形態】

[Embodiment of the Invention]

本発明における(a)の  $a^1$  は通称「シリコーンレジン」と呼ばれる固形のシリコーン樹脂に分類されるものである。

$a^1$  of (a) in this invention common name "silicone resin" with is something which is classified into silicone resin of solid which is called.

このシリコーンレジンを溶剤に希釈したものを基材に塗布した場合、撥水性被膜を形成することは周知である。

When those which dilute this silicone resin in solvent coating fabric it makes substrate, it is widely known to form water repellency coating.

本発明における(a)成分の  $a^1$  のシリコーン樹脂は、その構造が特定されたものであり、 $R^1_3SiO_{1/2}$  単位(M 単位)、 $R^1_2SiO$  単位(D 単位)、 $R^1SiO_{3/2}$  単位(T 単位)、 $SiO_2$  単位(Q 単位)から

As for silicone resin of  $a^1$  of component (a) in this invention, structure being something which specific is done,  $R^1_3SiO_{1/2}$  unit (Munit),  $R^1_2SiO$  unit (Dunit),  $R^1SiO_{3/2}$  unit (Tunit), being something which consists of  $SiO_2$  unit

なるものであり、さらに  $R^1_3SiO_{1/2}$  単位と  $SiO_2$  単位の合計量が 80 モル%以上であり、しかもこれらの単位が、 $(R^1_3SiO_{1/2} + R^1_2SiO + R^1SiO_{3/2})/SiO_2 = 0.5 \sim 1.5$  (モル比) の割合で含有する有機溶剤可溶性固形シリコン樹脂である。

【0007】

本発明における  $a^1$  の構成単位中の  $R^1$  は、それぞれ独立した同種または異種の炭素数 1~10 の非置換または置換の一価炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等の炭化水素基、トリフロロプロピル基、ヘプタデカフロロデシル基、クロロプロピル基、クロロフェニル基等のハロゲン化炭化水素基等を挙げることができる。

このうち、撥水性、有機溶剤への溶解性、経済性の観点から、特に、 $R^1$  がメチル基であるものが好ましい。

このうち  $R^1_3SiO_{1/2}$  単位と  $SiO_2$  単位は、上記 4 種の構成単位のうち必須のものであり、 $R^1_3SiO_{1/2}$  単位と  $SiO_2$  単位の合計量が全単位合計量の 80 モル%未満であると、 $a^1$  のシリコン樹脂が固形状にならなかったり、固形状になっても有機溶剤に対する溶解性が乏しくなる。

したがって、両者の合計量は 80 モル%以上であることが必要であり、好ましくは 90 モル%以上である。

$R^1_2SiO$  単位と  $R^1SiO_{3/2}$  単位は含まれていてもいなくてもよい。

また、 $(R^1_3SiO_{1/2} + R^1_2SiO + R^1SiO_{3/2})/SiO_2 = 0.5 \sim 1.5$  のモル比の範囲であることが必要である。

このモル比が 0.5 未満であると  $a^1$  の有機溶剤に対する溶解性が乏しくなるし、1.5 を超えると得られる被膜のべとつきが大きく、また撥水性に乏しいものとなる。

従って、上記モル比は 0.5~1.5 であることが必要であり、好ましくは 0.7~1.2 の範囲である。

また  $a^1$  の平均分子量は 3,000~30,000 の範囲であることが好ましい。

平均分子量が 3,000 未満であると樹脂の硬度が低下し、べたつきが大きく、撥水性の低下した被膜となる。

また平均分子量が 30,000 を超えるものは製造が困難であるうえ、有機溶剤への溶解性に乏しいものとなる。

(Qunit), furthermore total amount of  $R^1_3SiO_{1/2}$  unit and  $SiO_2$  unit being 80 mole % or more, furthermore these unit, are organic solvent soluble solid silicone resin which is contained at ratio of  $(R^1_3SiO_{1/2} + R^1_2SiO + R^1SiO_{3/2})/SiO_2 = 0.5 \sim 1.5$  (mole ratio).

[0007]

$R^1$  in constituting unit of  $a^1$  in this invention, with monovalent hydrocarbon group of unsubstituted or substituted of carbon number 1~10 of same kind or different kind which becomes independent respectively, can list methyl group, ethyl group, *n*-propyl group, isopropyl group, *n*-butyl group, isobutyl group, *n*-pentyl group, neopentyl group, *n*-hexyl group, cyclohexyl group, phenyl group or other hydrocarbon group, trifluoropropyl group, heptadecafluoro decyl group, chloropropyl group, chlorophenyl group or other halogenated hydrocarbon group etc concretely.

Among these, from viewpoint of solubility, economy to water repellency, organic solvent, especially, those where  $R^1$  is methyl group are desirable.

As for  $R^1_3SiO_{1/2}$  unit and  $SiO_2$  unit among these, when with inside necessary ones of constituting unit of above-mentioned 4 kinds, total amount of the  $R^1_3SiO_{1/2}$  unit and  $SiO_2$  unit is under 80 mole % of total units total amount, silicone resin of the  $a^1$  without becoming solid state, becoming in solid state solubility for organic solvent becomes scanty.

Therefore, total amount of both is 80 mole % or more, being necessary, it is a preferably 90 mole % or more.

It is not necessary as for  $R^1_2SiO$  unit and  $R^1SiO_{3/2}$  unit to be included.

In addition, it is a range of mole ratio of  $(R^1_3SiO_{1/2} + R^1_2SiO + R^1SiO_{3/2})/SiO_2 = 0.5 \sim 1.5$ , it is necessary.

When this mole ratio is under 0.5, solubility for organic solvent of  $a^1$  becomes scanty when and, it exceeds 1.5, it becomes something to which stickiness of coating which is acquired is large, in addition is lacking in water repellency.

Therefore, above-mentioned mole ratio is 0.5 - 1.5, being necessary, it is a range of preferably 0.7~1.2.

In addition average molecular weight of  $a^1$  is range 3,000 - 30,000, it is desirable.

When average molecular weight is under 3,000, hardness of resin decreases, the tackiness is large, it becomes coating where water repellency decreases.

In addition those where average molecular weight exceeds 30,000 in addition to the fact that production is difficult, become something which is lacking in solubility to organic

いものとなる。

特に平均分子量 5,000~20,000 のものが好適に使用される。

[0008]

$a^1$  のシリコーン樹脂は、M 単位源となる  $R^1_3SiOH$ 、 $R^1_3SiCl$  等のオルガノシラン、 $R^1_3SiOSiR^1_3$  に示されるオルガノジシロキサン、D 単位源となる環状シロキサン、T 単位源となるトリアルコキシシラン、トリクロロシランまたはそれらの加水分解縮合物、Q 単位源となる水ガラス、オルソアルキルシリケート、アルキルポリシリケートなど水、酸を用いて加水分解させる公知の方法で製造される。

なお、 $a^1$  のシリコーン樹脂は後述する有機溶剤に均一に溶解することが、生地均一に撥水被膜を形成するために必要である。

[0009]

(a)の  $a^2$  としてはさらに、一般式(化1)で示される1分子中に1個のラジカル重合性基(アクリル基またはメタクリル基)を有するオルガノポリシロキサン化合物と、アクリレート及びまたはメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとをラジカル重合させてなる共重合体である有機溶剤可溶性シリコーングラフトアクリル樹脂を使用することができる。

このシリコーングラフトアクリル樹脂は、主鎖がポリアクリレートまたはポリメタクリレートからなり、側鎖がメチルポリシロキサンからなる樹脂で、側鎖のジメチルポリシロキサンにより撥水性、離型性等が付与される特に優れた樹脂として知られている。

[0010]

一般式(化1)に示す1分子中に1個のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサンにおいて、 $R^2$  は水素原子またはメチル基、 $R^3$  は主鎖中に酸素原子を含有することもある、炭素原子数1~12の2価の炭化水素基、 $R^4$  はメチル基またはトリメチルシロキシ基、 $R^5$  は炭素原子数1~4の1価の炭化水素基、 $n$  は3~200の整数、 $m$  は1~3の整数を表す。

$R^3$  の具体例としては、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2(CH_3)CHCH_2-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_{12}-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$  などが例示され、 $R^5$  の具体例としては、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$  などが例示される。

solvent.

Those of especially average molecular weight 5,000~20,000 are used for ideal.

[0008]

silicone resin of  $a^1$  is produced with known method which hydrolysis is done trialkoxysilane, trichlorosilane which becomes annular siloxane, T unit source which becomes organo disiloxane, D unit source which is shown in  $R^1_3SiOH$ ,  $R^1_3SiCl$  or other organosilane,  $R^1_3SiOSiR^1_3$  which becomes M unit source or the water and acid such as water glass, ortho alkyl silicate, alkyl poly silicate which becomes those hydrolyzate/condensate, Q unit source making use of.

Furthermore, it melts silicone resin of  $a^1$  in uniform, it is necessary in order in texture to form water repellency tunic in uniform in organic solvent which it mentions later.

[0009]

As  $a^2$  of (a) furthermore, radical polymerization doing radically polymerizable monomer which designates organopolysiloxane compound and acrylate and/or methacrylate which possess radically polymerizable group (acrylyl group or methacrylyl group) of 1 in 1 molecule which is shown with General Formula (Conversion 1) as main component you can use the organic solvent solubility silicone graft acrylic resin which is a copolymer which becomes.

As for this silicone graft acrylic resin, main chain consists of polyacrylate or polymethacrylate, with resin where side chain consists of methyl polysiloxane, is informed by the dimethyl polysiloxane of side chain water repellency, mold release property etc it is granted as resin which especially is superior.

[0010]

As for  $R^2$  as for hydrogen atom or methyl group,  $R^3$  there are also times when oxygen atom is contained in main chain in organopolysiloxane which possesses radically polymerizable group of 1 in 1 molecule which is shown in General Formula (Conversion 1), as for hydrocarbon group,  $R^4$  of the divalent of number of carbon atoms 1~12 as for methyl group or trimethyl siloxy group,  $R^5$  as for hydrocarbon group,  $n$  of univalent of number of carbon atoms 1~4 as for integer,  $m$  of 3 - 200 integer 1 - 3 is displayed.

As embodiment of  $R^3$ ,  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_{<sub>2</sub>-}$ ,  $-(CH_2)_{<sub>3</sub>-}$ ,  $-CH_2(CH_3)CHCH_2-$ ,  $-(CH_2)_{<sub>6</sub>-}$ ,  $-(CH_2)_{<sub>12</sub>-}$ ,  $-(CH_2)_{<sub>2</sub>-O-(CH_2)_3-}$ ,  $-(CH_2)_{<sub>2</sub>-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-}$  etc is illustrated,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_3$  etc is illustrated as embodiment of  $R^5$ .

ここで平均重合度  $n$  が 3 未満であると十分な撥水性が得られず、200 を超えると得られるシリコーングラフトアクリル樹脂の被膜形成性が悪くなり、形成される被膜の持続性も悪くなる。

この(化 1)で示される 1 分子中に 1 個のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサンは、(メタ)アクリレート置換クロロシラン化合物と末端に Li を含有するジメチルポリシロキサン化合物とを、常法に従って脱塩酸リチウム反応させる等の方法により得ることができる。

#### 【0011】

一方アクリレート及びまたはメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアリル(メタ)アクリレート類、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート等のフッ素置換アルキル(メタ)アクリレート類、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のラジカル重合性珪素化合物等が例示されるが、これらのうち、撥水性、有機溶剤への溶解性、経済性の観点から、アルキル(メタ)アクリレート類が特に好ましい。

#### 【0012】

一般式(化 1)に示される 1 分子中に 1 個のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサンとアクリレート及びまたはメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとの共重合は、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物質類や、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)等のラジカル重合開始剤を使用して、公知の溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法により行われる。

なお、 $a^2$  のシリコーングラフトアクリル樹脂は後述する有機溶剤に均一に溶解することが、生地にも均一に撥水被膜を形成するために必要である。

従って、本発明においては、得られる  $a^2$  のシリコーングラフトアクリル樹脂が溶液の状態で供給できる溶液重合法を適用することが特に好ましい。

1 分子中に 1 個のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物(化 1)とアクリレート及びまたはメタクリレートを主とするラジカル重合性モノマーとの共重合比率は、重量比で前者

When average degree of polymerization  $n$  is under 3 here, sufficient water repellency is not acquired, when it exceeds 200, film forming property of silicone graft acrylic resin which is acquired becomes bad, also retention of coating which is formed becomes bad.

Following dimethyl polysiloxane compound which contains Li in (meth) acrylate substitution chlorosilane compound and terminal, to conventional method it can acquire the organopolysiloxane which possesses radically polymerizable group of 1 in 1 molecule which is shown with this (Chemical formula 1), dehydrochlorination lithium with or other method which reacts.

#### 【0011】

On one hand, methyl (meth) acrylate,  $n$ -butyl (meth) acrylate, 2-ethylhexyl (meth) acrylate or other alkyl (meth) acrylate, 2-hydroxyethyl (meth) acrylate or other hydroxyalkyl (meth) acrylate, perfluorooctyl ethyl (meth) acrylate or other fluorine substitution alkyl (meth) acrylate and the like;  $\gamma$ -(meth) acryloxy propyl trimethoxysilane or other radically polymerizable silicon compound etc are illustrated as radically polymerizable monomer which designates the acrylate and/or methacrylate as main component, but among these, from viewpoint of solubility, economy to water repellency, organic solvent, alkyl (meth) acrylate especially are desirable.

#### 【0012】

Copolymerization with radically polymerizable monomer which designates organopolysiloxane and the acrylate and/or methacrylate which possess radically polymerizable group of 1 in 1 molecule which is shown in the General Formula (Conversion 1) as main component, using benzoyl peroxide or other peroxidized substances and 2 and 2'-azobis (2-methyl butyronitrile) or other radical polymerization initiators, is done by solution polymerization method, bulk polymerization method, emulsion polymerization method, suspension polymerization method of public knowledge.

Furthermore, it melts silicone graft acrylic resin of  $a^2$  in uniform, it is necessary in order in texture to form water repellency tunic in uniform in organic solvent which it mentions later.

Therefore, regarding to this invention, it applies solution polymerization method which can supply silicone graft acrylic resin of  $a^2$  which is acquired with state of the solution especially it is desirable.

organopolysiloxane compound which possesses radically polymerizable group of 1 in 1 molecule (Chemical formula 1) with copolymerization ratio of radically polymerizable monomer which makes acrylate and/or methacrylate main,

を k、後者を m とすると  $k/m=5/95\sim 80/20$  であることが好ましく、特に  $10/90\sim 60/40$  であることが好ましい。

$k/m$  が  $5/95$  未満では十分な撥水性が得られないことがあり、 $80/20$  を超えると被膜形成性が不十分となる場合がある。

$a^2$  のシリコングラフトアクリル樹脂の重量平均分子量は  $5,000\sim 500,000$  であることが好ましい。

重量平均分子量が  $5,000$  未満では被膜形成性が不十分となって持続性に劣るものとなる場合があり、 $500,000$  を超えると繊維への風合いが悪化したり、後述の有機溶剤に対する溶解が困難となる。

以上の  $a^1$  のシリコン樹脂及び  $a^2$  のシリコングラフトアクリル樹脂は前記のように使用する原料によって各々多種類の  $a^1, a^2$  が得られるが、これらをそれぞれ単独に使用しても、2 種以上併用してもよい。

[0013]

本発明における(b)の金属アルコキシドは、(a)により繊維に付与される撥水性と、後述する(c)により繊維に付与される風合いの 2 つの機能を長期に渡って持続させる目的で使用される。

本発明における(b)の金属アルコキシドとしてはチタンアルコキシド、シリコンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等が適宜使用できる。

具体的には、テトラメキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム等が例示され、またこれらの部分加水分解縮合物でもよい。

これらの中でも反応性の面からチタンアルコキシドおよびその加水分解縮合物が好ましい。

特に反応性、保存安定性の面からテトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタンが好ましい。

[0014]

これらの金属アルコキシドは空気中の水分と速やかに反応してアルコールを放出しながら縮合し、基材表面の被膜を形成する。

この被膜自体はさほど撥水性に優れたものではないが、前述の(a)の撥水剤成分が共存する

when former k、the latter is designated as m with weight ratio, is  $k/m=5/95\sim 80/20$ , it is desirable, especially  $10/90\sim 60/40$  is, it is desirable.

$k/m$  under  $5/95$  sufficient water repellency is not acquired to be, when it exceeds  $80/20$ , there are times when film forming property becomes insufficient.

weight average molecular weight of silicone graft acrylic resin of  $a^2$  is  $5,000\sim 500,000$ , it is desirable.

weight average molecular weight under  $5,000$  film forming property becoming insufficient, when there are times when it becomes something which is inferior to retention exceed  $500,000$  texture to fiber deteriorates, melting for later mentioned organic solvent becomes difficult.

As for silicone resin of  $a^1$  above and silicone graft acrylic resin of  $a^2$  the aforementioned way  $a^1, a^2$  of each multiple kinds is acquired with starting material which is used, but these for alone using and 2 kinds or more it is possible to jointly use respectively.

[0013]

metal alkoxide of (b) in this invention is used with objective which the persistent is done 2 functions of texture which is granted to fiber water repellency which is granted to fiber by (a) and, by (c) which it mentions later over long period.

You can use titanium alkoxide、silicon alkoxide、aluminum alkoxide etc appropriately as metal alkoxide of (b) in the this invention.

Concretely, tetra methoxy titanium、tetra ethoxy titanium、tetra isopropoxy titanium、tetra butoxy titanium、tetramethoxy silane、tetraethoxysilane、tetraisopropoxysilane、tetrabutoxy silane、trimethoxy aluminum、triethoxy aluminum、tri isopropoxy aluminum etc is illustrated, in addition is good even with these partially hydrolyzed condensate.

Even among these titanium alkoxide and its hydrolyzate/condensate are desirable from aspect of reactivity.

tetra isopropoxy titanium、tetra butoxy titanium is desirable from aspect of especially reactivity、storage stability.

[0014]

Reacting with moisture in air rapidly, while discharging the alcohol, it condenses these metal alkoxide, forms coating of substrate surface.

This coating itself is not something which is superior particularly in the water repellency. coating which consists of

ことにより、その混合物から成る被膜は撥水性に優れたものとなる。

また、(a)、(c)の両成分だけでは、生地に処理した場合、繊維上に物理的に吸着しているだけなので、長期に渡って繊維上に保持されることが困難であるが、(b)により形成される被膜が(a)、(c)の両成分を繊維に固定する、いわゆるバインダー樹脂として作用するために、長期に渡って(a)、(c)の両成分が繊維上から脱落することを防止し、その結果撥水持続性に優れた被膜となるものと考えられる。

#### 【0015】

これら(a)、(b)、(c)から成る被膜を合成および天然繊維から成る生地に適用しても撥水性が発現するのは、元来これらの繊維表面は本質的に(a)、(c)との親和性に乏しい表面であるが、(b)による被膜が繊維表面を被覆して(a)、(c)と親和力に富んだ表面に改質するためと考えられる。

以上の見地から(b)は、特に撥水性に優れた(a)に対して特定の量が必要となり、(a) 100 重量部に対して、(b)2~ 400 重量部であることが好ましい。

2 重量部未満の場合は、(a)が繊維表面に均一に吸着されることができず、撥水性が低下する。

また、400 重量部を超えると、撥水成分(a)の分布量が相対的に少ないものとなるため、やはり撥水性が低下する。

より好ましくは、(a) 100 重量部に対して、(b)が30~300 重量部である。

#### 【0016】

本発明における(c)の一般式(化 2)で示されるオルガノポリシロキサンは、オイル状であって、通称「シリコンオイル」に分類されるものであり、基材に処理した場合に(a)より若干劣るが、撥水性を付与することができる。

本発明における(c)は、(a)の優れた撥水性を低下させることなく、繊維に風合いを付与する目的で使用される。

#### 【0017】

上記一般式(化 2)において、 $R^6$  はそれぞれ独立の、同種または異種の 1 から 10 の非置換または置換の一価炭化水素基である。

blend due to fact that water repellent component of aforementioned (a) coexists, becomes something which is superior in water repellency.

In addition, because (a), with just both components of (c), when it treated in texture, just has adsorbed to physical is on fiber, it is kept it is difficult on fiber over long period, but coating which is formed by (b) (a), locks both components of (c) in fiber, in order to operate as so-called binder resin, Over long period (a), both components of (c) flaking does from on the fiber, it prevents, as a result it is thought thing which becomes coating which is superior in water repellency retention.

#### 【0015】

These (a), (b), applying coating which consists of (c) to texture which consists of synthesis and natural fiber, as for water repellency revealing, as for originally these fiber surface essentially (a), (c) with it is a surface which is lacking in affinity, but coating covering fiber surface with (b), (a), (c) with it is thought for sake of it improves in surface which is rich to affinity.

As for (b), specific quantity becomes necessary from viewpoint above vis-a-vis (a) which is superior in especially water repellency, (b) they are 2 - 400 parts by weight (a) vis-a-vis 100 parts by weight, it is desirable.

When it is under 2 parts by weight, (a) is adsorbed into uniform into the fiber surface not to be possible, water repellency decreases.

In addition, when it exceeds 400 parts by weight, because it becomes something where distributed amount of water-repellent component (a) is little relatively, and antidrape stiffness water repellency decreases.

more preferably, (a) vis-a-vis 100 parts by weight, (b) is 30 - 300 parts by weight.

#### 【0016】

organopolysiloxane which is shown with General Formula (Conversion 2) of (c) in this invention is inferior, with oil, being something which is classified into the common name "silicone oil", when it treated in substrate, (a) from somewhat, but it can grant water repellency.

(c) in this invention is used water repellency where (a) is superior with objective which grants texture to fiber without decreasing.

#### 【0017】

In above-mentioned General Formula (Conversion 2),  $R^6$  is monovalent hydrocarbon group of unsubstituted or substituted of 1 to 10 of respective independent, same kind or different

これらの例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等の炭化水素基、トリフロロプロピル基、ヘプタデカフロロデシル基、クロロプロピル基、クロロフェニル基等のハロゲン原子置換アルキル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、N- $\beta$  (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピル基等のアミノ基が例示される。

このうち、本発明においては撥水性、有機溶剤への溶解性、経済性の観点から、 $R^6$  がメチル基のものが特に好ましい。

また一般式(化 2)において平均重合度  $x$  は 5~2,500 のものが好ましい。

これは 25 deg C におけるオイルの動粘度が 5~1,000,000 センチストークスであることを意味する。

$x$  が 5 未満であると、オイルに揮発成分が多く含有されることとなり、乾燥時に揮発して、適用量が結果的に少ないものとなり、風合いが低下する。

また  $x$  が 2,500 を超えるとオイルの状態からゴム状に変化し、(a)との相溶性が小さいものとなり、生地に処理された被膜が不均一なものとなったり、オイル由来の風合いが損なわれ好ましくない。

#### 【0018】

本発明における(a)のみから成る撥水性被膜は、(a)が特に  $a^1$  のシリコン樹脂のみから構成される場合、撥水性に優れる反面、被膜が硬くなる傾向があり、各種繊維から成る生地に処理した場合、風合いが硬い物となる。

そこで(c)を添加することで、撥水性を低下させることなく風合いを改良することができる。

(a)がシリコングラフトアクリル樹脂のみから構成される場合は風合いが若干劣り、(c)成分を添加することで風合いが改良される。

以上の点から(c)は、撥水性に優れた(a)に対して特定の量が必要となり、(a) 100 重量部に対して、(c)が 1~300 重量部であることが好ましい。

(c)が 1 重量部未満であると各種繊維から成る生地に処理した場合、風合いが改善されず、300 重量部を超えると、撥水性の(a)の生地への分布量が相対的に少ないものとなる一方、表面に

kind.

methyl group, ethyl group, n- propyl group, isopropyl group, n- butyl group, isobutyl group, n- pentyl group, neopentyl group, n- hexyl group, cyclohexyl group, phenyl group or other hydrocarbon group, trifluoropropyl group, heptadeca fluoro decyl group, chloropropyl group, chlorophenyl group or other halogen atom substituted alkyl group, ;ga -aminopropyl group, N- the;be (aminoethyl) - the;ga -aminopropyl group or other amino group is illustrated as these examples.

Among these, regarding to this invention, from viewpoint of solubility, economy to water repellency, organic solvent,  $R^6$  those of methyl group especially is desirable.

In addition average degree of polymerization  $x$  thing 5 - 2,500 is desirable in General Formula (Conversion 2).

This kinematic viscosity of oil in 25 deg C is 5 - 1,000,000 centistokes, it means .

When  $x$  is under 5, it is decided with that volatile component is mainly contained in oil, volatilization makes when drying, it becomes something where applied amount is little in resulting, texture decreases.

In addition when  $x$  exceeds 2,500, from state of oil it changes in rubbery, (a) with it becomes something where compatibility is small, coating which was treated to texture becomes nonuniform ones, texture of oil derivation is impaired and is not desirable.

#### [0018]

water repellency coating which consists of only (a) in this invention, when (a) is constituted from only silicone resin of especially  $a^1$ , while it is superior in water repellency, is a tendency where coating becomes hard, when it treated in texture which consists of various fiber, becomes something where texture is hard.

Then by fact that (c) is added, texture can be improved the water repellency without decreasing.

When (a) is constituted from only silicone graft acrylic resin, texture is improved by fact that texture somewhat adds decoy and component (c).

As for (c), specific quantity becomes necessary from point above vis-a-vis (a) which is superior in water repellency, (c) is 1 -300 parts by weight (a) vis-a-vis 100 parts by weight, it is desirable .

When (c) is under 1 part by weight, when it treated in texture which consists of various fiber, although texture is not improved, when it exceeds 300 parts by weight, becomes something where distributed amount to texture of (a) of water

オイル由来のべたつきが発生し撥水性が低下する。

より好ましくは(a) 100 重量部に対して、(c)30~200 重量部である。

【0019】

上記(a)、(b)、(c)の成分から構成される撥水剤成分(A)は、有機溶媒(B)に溶解される。

有機溶媒(B)としては、エタノール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール類、プロピレングリコール等の2価アルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素類、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンなどのメチルポリシクロシロキサン(環状ジメチルシリコンオイル)ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン等のメチルポリシロキサン(ジメチルシリコンオイル)、1,3-ジフェニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、フェニルメチルポリシロキサン(フェニルメチルシリコンオイル)などの揮発性オルガノポリシロキサンが挙げられ、これらは単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

安全性、乾燥性、(A)に対する溶解性からエタノール、イソプロパノールなどのアルコールを使用することが特に好ましい。

さらにこれらのアルコールが溶剤(B)全重量の50%以上、特に80%以上であることが好ましい。

【0020】

上記(A)、(B)の各成分に噴射ガス(C)を加えて、本発明のエアゾール型撥水処理剤が得られる。

噴射ガス(C)は本発明の撥水剤組成物を霧状に噴射するために必要な成分であり、公知ものから適宜選択して使用することができる。

例えば、プロパン、ブタン、ジメチルエーテル、炭酸ガス、窒素ガスなどを使用ガス圧を勘案して、適宜選択し単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0021】

以上記載した(A)、(B)、(C)3成分を混合して本発明におけるエアゾール型撥水処理剤を得るが、各成分の配合比率は以下の範囲が好まし

repellency is little relatively tackiness of oil derivation occurs in surface and water repellency decreases.

more preferably (a) vis-a-vis 100 parts by weight, (c) they are 30 - 200 parts by weight.

【0019】

Description above (a), (b), water repellent component (A) which is formed from component of (c) is melted in organic solvent (B).

organic solvent (B) as, ethanol, isopropyl alcohol or other monohydric alcohol, propylene glycol or other dihydric alcohol and toluene, xylene or other aromatic hydrocarbons, n-hexane, n-heptane or other aliphatic hydrocarbons, ethylacetate or other esters, acetone, methylethyl ketone or other ketones, cyclohexane or other cycloaliphatic hydrocarbons, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane or other methyl poly cyclo siloxane (annular dimethyl silicone oil) hexamethyl disiloxane, octa methyl tri siloxane, decamethyl tetra siloxane or other methyl polysiloxane (dimethyl silicone oil), 1 and 3 -biphenyl-1,1,3, 3- tetramethyl disiloxane, phenylmethyl polysiloxane you can list (phenylmethyl silicone oil) or other volatility organopolysiloxane, these even when using with the alone may jointly use 2 kinds or more.

Uses ethanol, isopropanol or other alcohol from solubility for safety, drying, (A) especially is desirable.

Furthermore these alcohol are 50% or more, especially 80% or more of the solvent (B) total weight, it is desirable.

【0020】

Description above (A), aerosol type water-repellent treatment medicine of this invention is acquired to each component of (B) including spray gas (C).

In spray with component which is necessary in order spray to do, selecting water repellent composition of this invention appropriately from public knowledge ones, you can use spray gas (C).

Considering use gas pressure, it can select for example propane, butane, dimethyl ether and carbon dioxide gas, nitrogen gas etc appropriately and can mix alone or 2 kinds or more and can use.

【0021】

aerosol type water-repellent treatment medicine which above it stated and (A), (B), (C) mixing 3 component in this invention is obtained, but mixing ratio of each component

い。

即ち(A)の上記(a)、(b)、(c)の 3 成分から成る撥水剤成分 0.2~20 重量%、(B)有機溶剤 30~98.8 重量%、(C)噴射ガス 1~50 重量%である。

(A)成分の濃度が 0.2 重量%未満では繊維に対する付着量が少なすぎて、撥水性が不十分となり、20 重量%を超えると付着量が多すぎて風合いが悪くなったり、白化現象や粉ふき現象が発生しやすくなるので、好ましくは 1~10%である。

(C)噴射ガスの使用量は、噴射ガスの種類や(A)の使用量により大きく異なり一概には限定できないが、本発明のエアゾール型撥水剤全成分中の 1 重量%未満であるとエアゾール型になり難く、逆に 50 重量%を超えると粉ふき現象や白化現象を生じる場合がある。

好ましくは 5~40 重量%である。

本発明のエアゾール型撥水剤に、必要に応じて他の撥水、撥油剤や防虫剤、帯電防止剤、柔軟剤などの添加剤を、撥水性、風合い等の特性を損なわない範囲で適宜配合してもよい。

【0022】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

なお、実施例中、部は重量部を、%は重量%を示し、粘度は 25 deg C における値である。

(実施例 1)

(A)の撥水剤成分として、

range below is desirable.

Namely description above of (A) (a), (b), it is a water repellent component 0.2~20 weight%, (B) organic solvent 30~98.8 weight%, (C) spray gas 1~50 weight% which consists of 3 component of (c).

concentration of (A) component under 0.2 wt% amount of deposition for fiber being too little, water repellency to become insufficient, when it exceeds 20 weight%, amount of deposition being many, texture becomes bad, because whitening phenomena and powdered phenomena become easy to occur, it is a preferably 1~10%.

amount used of (C) spray gas differs largely depending upon types of spray gas and amount used of (A) cannot limit unconditionally. When it is under 1 weight% in aerosol type water repellent all components of this invention, when it is difficult to become aerosol type, conversely 50 weight% exceeds, there is powdered phenomena and times when whitening phenomena is caused.

It is a preferably 5~40 weight%.

It is possible to aerosol type water repellent of this invention, to combine according to need other water repellency, oil repellent and insecticide, antistatic agent, plasticizer or other additive, appropriately in range which does not impair water repellency, texture or other characteristic.

【0022】

[Working Example(s)]

Below, this invention furthermore is explained in detail with Working Example, but this invention is not something which is limited with these.

Furthermore, it is a value where in Working Example, part parts by weight, %shows weight%, as for viscosity in 25 deg C.

(Working Example 1)

As water repellent component of (A),

	(a-1): R13SiO1/2 単位とSiO2 単位からなり、官能基R
	To consist of (a - 1): R13SiO1/2 unit and SiO2 unit, functional group R
1	が全てメチル基で、R13SiO1/2 / SiO2 = 0.7(モル比)であ
1	With all methyl group, with R13SiO1/2 / SiO2 = 0.7 (mole ratio) あ
る、平均分子量 15,000 のシリコーン樹脂 100 部 (b-1): テトラブトキシチタン 100 部 (c-1): 官能基R6 が全てメチル基で、25°Cにおける動粘度 100 セン	

る silicone resin 100 parts (b - 1):tetra butoxy titanium 100 parts (c - 1):functional group R6 of average molecular weight 15,000 being all methyl group, 25 * in kinematic viscosity 100 plug			
チ	ストークスのシリコンオイル	100 部	
jp8	silicone oil of stokes	100 parts	

の 3 成分からなる(A-1)を使用し、(B)の有機溶剤としてイソプロピルアルコール(以下では IPA と略す)を使用し、(B)70 部に(A)5 部を溶解して無色透明な原液を得た。

この原液をスプレー缶に充填した後、(C)としてジメチルエーテル 20 部とプロパン 5 部からなる噴射ガスをさらにスプレー缶に封入し、エアゾール型撥水剤とした。

ここで各成分の重量%を、(A)/(B)/(C)=5/70/25 となるように調整した。

このようにして得たエアゾール型撥水剤を下記の繊維から構成される各生地に 30cm の距離をおいて均一にスプレーした。

撥水剤成分(A-1)の処理量は、 $0.01\text{g}/\text{cm}^2$  であった。

これらの処理生地を 25 deg C/湿度 50%/30 分の条件で乾燥したものを試料とし、以下の基準で評価した。

【0023】

使用した生地は以下のものである。

生地 1:ナイロン織布、生地 2:TC 織布(綿/ポリエステル)の混合織布、生地 3:綿織布。

(撥水性試験及び評価の基準)スプレー方式の撥水度試験(JIS L-1092-1992)を行った。

試料を直径 15cm の金属製保持枠に取り付け、水平面に対し 45 度の角度で保持し、そこへ試料中心から 15cm の高さに設置されたスプレーノズルから 250ml のイオン交換水を 25~30 秒で試料上へ散布した。

保持枠を付けたままの試料の表面を下向きにし、試料の端を机に軽く当て、余分の水滴を落とした後、試料の濡れた状態を観察し、以下の基準により採点した。

(採点基準)表面および裏面が全体に湿潤するものを撥水性が 0 であるとし、表面のみが全体に湿潤するものを撥水性が 50 であるとし、表面の面積の半部分が湿潤し、小さな個々の水滴が布を浸透する状態を示すものを撥水性が 70 であるとし、表面が小さな個々の水滴によって湿潤す

(A-1) which consists of 3 component was used, isopropyl alcohol (At below IPA you abbreviate. ) was used as organic solvent of (B ), (B ) (A ) 5 part were melted in 70 part and the colorless, transparent starting liquid was acquired.

Furthermore it enclosed dimethyl ether 20 part and spray gas which consists of propane 5 part into spray can after being filled in spray can,(C ) as this starting liquid, made aerosol type water repellent.

In order weight% of each component, (A ) / (B ) / (C ) to become with =5/70/25 here, you adjusted.

aerosol type water repellent which it acquires in this way putting distance of 30 cm in each texture which is formed from below-mentioned fiber, the spray it made uniform.

treated amount of water repellent component (A-1 ) was  $0.01\text{g}/\text{cm}^2$  .

It designated those which dry these treatment texture with condition of 25 deg C/humidity 50%/30 min as sample, appraised with standard below.

[0023]

texture which you use is something below.

texture 1: nylon woven fabric、 texture 2:TC woven fabric (Mixed woven fabric of cotton /polyester ), texture 3: cotton woven fabric.

water repellancy test (JIS L-109 2- 1992 ) of (standard of water repellency test and appraisal) spray system was done.

You installed sample in metallic holding frame of diameter 15 cm, 45 -degree you kept with angle vis-a-vis horizontal plane, to there from spray nozzle which from sample center is installed in height of 15 cm with 25 - 30 second the scattering fabric you did deionized water of 250 ml to on sample.

It designated surface of sample while holding frame was attached as downward, applied edge of sample to desk lightly, after dropping water drop of excess, it observed state where sample gets wet, it graded with standard below.

Those which (adopted point standard ) front surface and back surface wetting makes entirety we assume, that the water repellency is 0, those which only surface wetting makes entirety we assume that water repellency is 50, half of surface area of surface does wetting, small individual water drop fabric those which show the state which permeates that water

るものを撥水性が 80 であるとし、表面の湿潤は認められないが小さな水滴が付着するものを撥水性が 90 であるとし、表面に湿潤や水滴の付着のないものを撥水性が 100 であるとした。

【0024】

外観

試料の処理布を使用し、その外観を目視により観察し、白化現象が生ずるか否かを次の基準で判定した。

○:未処理布と同じ表面状態である。

△:未処理布に比較して若干白化が認められる。

×:白化現象が認められる。

【0025】

風合い試験

試料の処理布を使用し、3 人のパネラーの指触によりその風合いを次の判定基準で判定した。

○:未処理布と同様の風合い。

△:未処理布に比較して若干硬い風合い。

×:未処理布に比較して硬い風合い。

【0026】

(実施例 2~10)各成分を(表 1)のように配合して、実施例 1 と同様の方法でエアゾール型撥水剤を得た後、実施例 1 と同様の方法で評価した。

評価結果を(表 3)に示した。

なお各撥水剤成分の(A-1)~(A-7)の組成を(表 2)に示した。

【0027】

【表 1】

repellency is 70, assume surface those which wetting are done assume with small individual water drop that water repellency is 80, wetting of surface is not recognized, but those where small water drop deposits we assumed, that water repellency is 90, those which do not have deposit of wetting and water drop in surface we assumed that water repellency is 100.

【0024】

external appearance

treated fabric of sample was used, external appearance was observed with the visual, whether or not which whitening phenomena occurs was decided with following standard.

It is same surface state as 0:untreated cloth.

It can recognize whitening somewhat by comparison with \*:untreated cloth.

It can recognize X: whitening phenomena.

【0025】

texture test

treated fabric of sample was used, texture was decided with the following criteria with finger contact of panel member 3.

texture. which is similar to 0:untreated cloth

By comparison with \*:untreated cloth somewhat hard texture.

By comparison with X: untreated cloth hard texture.

【0026】

(Working Example 2~10) Like (Table 1) combining each component, after acquiring aerosol type water repellent with method which is similar to Working Example 1, you appraised with method which is similar to Working Example 1.

evaluation result was shown in (Table 3).

Furthermore each water repellent component (A-1) - composition of (A-7) was shown in (Table 2).

【0027】

[Table 1]

成 分		実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A)	(A-1)	5	0.2	20	10						
	(A-2)					5					
	(A-3)						5				
	(A-4)							5			
	(A-5)								5		
	(A-6)									5	
	(A-7)										5
(B)	IPA n-ヘキササン トルエン	70	58.8	25	40	70	70	70	70	35	35
			40	25						35	35
(C)	DME プロパン 炭酸G	20		20	40	20	20	20	20	20	20
		5	1	10	10	5	5	5	5	5	5

(各数字は重量%の値である)

【0028】

(表 1)の(A)の組成比率を以下に記す。

(A-2)

(a-1)/(b-1)/(c-1)= 100 部/2 部/1 部

(A-3)

(a-1)/(b-1)/(c-1)= 100 部/ 400 部/ 300 部

(A-4)

(a-1)/(b-1)/(c-1)= 100 部/ 300 部/30 部

(A-5)

(a-1)/(b-1)/(c-1)= 100 部/30 部/ 200 部

(A-6)

(a-1):前出 100 部

(b-2):テトライソプロポキシチタン 100 部

(c-2):官能基 R<sup>6</sup> が全てメチル基で、25 deg C における動粘度 10,000

センチストークスのシリコンオイル 100 部

(A-7)

(a-1):前出 100 部

(b-1):前出 100 部

(c-3):官能基 R<sup>2</sup> が全てメチル基で、25 deg C における動粘度 100 万

センチストークスのシリコンオイル 100 部

【0029】

【表 2】

[0028]

composition ratio of (A) of (Table 1) is inscribed below.

(A-2)

(a-1) / (b-1) / (c-1) = 100 parts/2 part/1 part

(A-3)

(a-1) / (b-1) / (c-1) = 100 parts/ 40 0 part/ 30 0 part

(A-4)

(a-1) / (b-1) / (c-1) = 100 parts/ 30 0 part/3 0 part

(A-5)

(a-1) / (b-1) / (c-1) = 100 parts/3 0 part/ 20 0 part

(A-6)

(a-1):depicted above 100 parts

(b-2):tetra isopropoxy titanium 100 parts

(c-2):functional group R<sup>6</sup> being all methyl group, kinematic viscosity 10,000 in 25 deg C

silicone oil 100 parts of centistokes

(A-7)

(a-1):depicted above 100 parts

(b-1):depicted above 100 parts

(c-3):functional group R<sup>2</sup> being all methyl group, kinematic viscosity 100 0,000 in 25 deg C

silicone oil 100 parts of centistokes

[0029]

[Table 2]

成 分		配 合						
		(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)
(a)	(a-1)	100	100	100	100	100	100	100
(b)	(b-1)	100	2	400	300	30		100
	(b-2)						100	
(c)	(c-1)	100	1	300	30	200		
	(c-2)						100	
	(c-3)							100

(各数字は重量部の値である)

【表 3】

実施例 1～10 の評価結果

成 分		実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
生 地 1	撥水性	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100
	外 観	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	風合い	○	○	△	○	△	○	△	○	○	○
生 地 2	撥水性	100	90	100	100	90	100	100	100	100	100
	外 観	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	風合い	○	○	△	○	△	○	○	○	○	○
生 地 3	撥水性	100	90	100	100	90	100	100	100	100	100
	外 観	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	風合い	○	○	△	○	△	○	○	○	○	○

[Table 3]

【0030】

(実施例 11~15 および比較例 1~5)各成分を(表 4)のように配合して実施例 1 と同様の方法でエアゾール型撥水剤を製造し、同様の評価を行った。

評価結果を表 6 に示した。

なお(表 4)の(A)の詳細を(表 5)に示した。

【0031】

【表 4】

[0030]

(Working Example 11~15 and Comparative Example 1~5 )  
Like (Table 4 ) combining each component, it produced aerosol type water repellent with the method which is similar to Working Example 1, appraised in same way.

evaluation result was shown in Table 6.

Furthermore details of (A ) of (Table 4 ) were shown in (Table 5 ).

[0031]

[Table 4]

成 分		実 施 例					比 較 例				
		11	12	13	14	15	1	2	3	4	5
(A)	(A-1)									0.1	30
	(A-8)	5									
	(A-9)		5								
	(A-10)			5							
	(A-11)				5						
	(A-12)					5					
	(X-1)						5				
	(X-2)							5			
	(X-3)								5		
(B)	I P A M I B K トルエン	70	40 30	60 10	40 30	40 30	70	70	70	74.9	45
(C)	D M E プロパン	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5

(各数字は重量%の値である)

【0032】

(表 4)の(A)は以下のものである。

(A-8)

(a-1):前出 100 部

(b-1):前出 100 部

(c-4):官能基 R<sup>6</sup> のうち 99 モル%がメチル基で、1 モル%が N-β

(アミノエチル)-γ-アミノプロピル基である、25 deg C における動粘度 500 センチストークスのシリコンオイル 100 部(A-9) (a-1):前出 100 部

[0032]

(A ) of (Table 4 ) is something below.

(A-8 )

(a-1 ):depicted above 100 parts

(b-1 ):depicted above 100 parts

Inside 99 mole % of (c-4 ):functional group R<sup>6</sup> being methyl group, 1 mole % the N-;be

silicone oil 100 parts (A-9 ) (a-1 ):depicted above 100 parts of kinematic viscosity 500 centistokes which (aminoethyl ) - the;ga -aminopropyl group is, in 25 deg C

(b-1)	):前出						100 部
b - 1	):depicted above						100 parts
(c-5):官能基R6 のうち 95 モル%がメチル基で、5モル%がトリフ							
Inside 95 mole% of (c - 5 ):functional group R6 being methyl group, 5 mole% tri フ							
			ルオロプロピル基である、25℃における動粘度 100 センチス				
			It is a jp11 オロ propyl group, 25 * in kinematic viscosity 100 centimeter ス				
			トークスのシリコンオイル				100 部
			silicone oil of talk ス				100 parts
(A-10) (a-2):R13SiO1／2 単位とSiO2 単位からなり、官能基 R1 が全てメチル基で、R13SiO1／2／SiO2 = 0.9(モル比)である、平均分子量 5,000 のシリコン樹脂 100 部 (b-1):前出 100 部 (c-1):前出							

100 部									
It consists of (A - 10) (a - 2):R13SiO1/2 unit and SiO2 unit, functional group R1 is all methyl group, is R13SiO1/2 /SiO2 = 0.9 (mole ratio), silicone resin 100 parts (b - 1):depicted above 100 parts (c - 1):depicted above 100 parts of average molecular weight 5,000									
(A-11) (a-3):R13SiO1/2 単位とSiO2 単位からなり、R13SiO1/2 とSiO2 単位の合計量が 90 モル%で、官能基R1 の 95 モル%がメチル基、5モル%がヘプタデカ フロロデシル基であり、(R13SiO1/2 + R12SiO)/SiO2 = 0.8 (モル比)である、平均分子量 7,000 のシリコン樹脂 100 部 (b-1):前出 100 部 (c-1):前出 100 部									
To consist of (A - 11) (a - 3):R13SiO1/2 unit and SiO2 unit, total amount of R13SiO1/2 and SiO2 unit being 90 mole%, 95 mole% of functional group R1 methyl group, 5 mole% being heptadeca fluoro decyl group, it is a (R13SiO1/2 + R12SiO) /SiO2 = 0.8 (mole ratio), silicone resin 100 parts (b - 1):depicted above 100 parts (c - 1):depicted above 100 parts of the average molecular weight 7,000									
(A-12)									
(A - 12)									
(a-3)/(b-1)/(c-5) = 100 部/						100 部 / 100 部			
(a - 3) / (b - 1) / (c - 5) = 100 parts/						100 parts/ 100 parts			
(X-1) (a-1)		)/(c-1) = 100 部/ 100 部							
a - 1 (X - 1)		)/(c - 1) = 100 parts/ 100 parts							
(X-2) (a-1)		)/(b-1) = 100 部/ 500 部							
a - 1 (X - 2)		)/(b - 1) = 100 parts/ 500 part							
(X-3)									
(X - 3)									
(b-1)		)/(c-1) = 100 部/ 100 部							
b - 1		c - 1 / ) = 100 parts/ 100 parts							

【0033】

[0033]

【表 5】

[Table 5]

成 分		配 合						
		(A-8)	(A-9)	(A-10)	(A-11)	(A-12)	(X-1)	(X-2)
(a)	(a-1)	100	100				100	100
	(a-2)			100				
	(a-3)				100	100		
(b)	(b-1)	100	100	100	100	100		500
(c)	(c-1)			100	100		100	
	(c-4)	100				100		
	(c-5)		100					100

(各数字は重量部の値である)

【0034】

[0034]

【表 6】

[Table 6]

成 分		実 施 例					比 較 例				
		11	12	13	14	15	1	2	3	4	5
生 地	撥水性	100	100	100	100	100	100	100	50	50	100
	外 観	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	1 風合い	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
生 地	撥水性	100	100	100	100	100	80	90	50	50	100
	外 観	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	2 風合い	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
生 地	撥水性	100	100	100	100	100	50	90	50	50	100
	外 観	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	3 風合い	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×

【0035】

[0035]

(実施例 16~25)各成分として後記するものを使用し(表 7)のように配合して実施例 1 と同様の方法でエアゾール型撥水剤を得た後、実施例 1 と同様の方法で評価し、評価結果を(表 9)に示した。

You used those which postscript are done (Working Example 16~25 ) as each component and like the (Table 7 ) combining, after acquiring aerosol type water repellent with method which is similar to Working Example 1, you appraised with method which is similar to Working Example 1, showed evaluation result in (Table 9 ).

なお(表 7)の A の詳細を(表 8)に示した。

Furthermore details of A of (Table 7 ) were shown in (Table 8 ).

【0036】

[0036]

【表 7】

[Table 7]

成 分		実 施 例									
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
(A)	(A-13) (A-14) (A-15) (A-16) (A-17) (A-18) (A-19)	5	0.2	20	10	5	5	5	5	5	5
(B)	I P A トルエン	70	88.8 10	25 25	40	70	70	70	70	35 35	35 35
(C)	D M E プロパン 炭酸 G	20 5	1	20 10	40 10	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5

(各数字は重量%の値である)

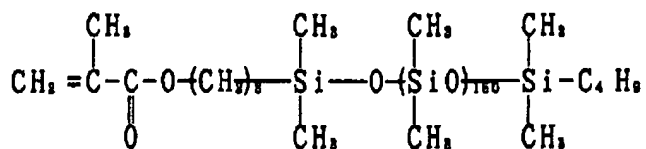
【0037】

(表 7)の(A)の組成は以下のものである。

(A-13)

(a-4):下式のオルガノポリシロキサン(化 5)と、

【化 5】



メチルメタクリレート(MMA)と、ブチルメタクリレート(BMA)とを(化 5)/MMA/BMA=30/50/20 の重量比で重合させて得た、重量平均分子量 150,000 のシリコングラフトアクリル樹脂 100 部

(b-1):前出 50 部

(c-1):前出 50 部

(A-14)

(a-4)/(b-1)/(c-1)= 100 部/2 部/1 部

(A-15)

(a-4)/(b-1)/(c-1)= 100 部/ 400 部/ 300 部

(A-16)

(a-4)/(b-1)/(c-1)= 100 部/ 300 部/30 部

(A-17)

(a-4)/(b-1)/(c-1)= 100 部/30 部/ 200 部

[0037]

composition of (A ) of (Table 7 ) is something below.

(A-13 )

organopolysiloxane of (a-4 ):formula below (Chemical Formula 5 ) with,

[Chemical Formula 5]

methyl methacrylate (MMA ) with, polymerizing butyl methacrylate (BMA ) with weight ratio of (Chemical Formula 5 )/MMA/BMA=30/50/20, it acquired, silicone graft acrylic resin 100 parts of weight average molecular weight 150,000

(b-1 ):depicted above 50 part

(c-1 ):depicted above 50 part

(A-14 )

(a-4 ) / (b-1 ) / (c-1 ) = 100 parts/2 part/1 part

(A-15 )

(a-4 ) / (b-1 ) / (c-1 ) = 100 parts/ 400 part/ 300 part

(A-16 )

(a-4 ) / (b-1 ) / (c-1 ) = 100 parts/ 300 part/30 part

(A-17 )

(a-4 ) / (b-1 ) / (c-1 ) = 100 parts/30 part/ 200 part

(A-18)

(a-4)/(b-2)/(c-2)= 100 部/50 部/ 50 部 (A-19)

(a-4)/(b-1)/(c-3)= 100 部/50 部/ 50 部

【0038】

【表 8】

成 分		配 合						
		(A-13)	(A-14)	(A-15)	(A-16)	(A-17)	(A-18)	(A-19)
(a)	(a-4)	100	100	100	100	100	100	100
(b)	(b-1) (b-2)	50	2	400	300	30	50	50
(c)	(c-1) (c-2) (c-3)	50	1	300	30	200	50	50

(各数字は重量部の値である)

(A-18 )

(a-4) / (b-2 ) / (c-2 ) = 100 parts/5 0 part/ 5 0 part (A-19 )

(a-4) / (b-1 ) / (c-3 ) = 100 parts/5 0 part/ 5 0 part

【0038】

[Table 8]

【0039】

【表 9】

実施例 16～25 の評価結果

成 分		実 施 例									
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
生	撥水性	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100
地	外 観	○	○	△	○	○	△	△	○	○	○
1	風 合 い	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
生	撥水性	100	90	100	100	90	100	100	100	100	100
地	外 観	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
2	風 合 い	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
生	撥水性	100	90	100	100	90	100	100	100	100	100
地	外 観	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
3	風 合 い	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○

【0040】

(実施例 26～30 および比較例 6～9)各成分として後記するものを使用し表 10 のように配合して実施例 1 と同様の方法で以下の通りエアゾール型撥水剤を製造し、評価し、評価結果を(表 12)に示した。

なお(表 10)の A の詳細を(表 11)に示した。

【0041】

【0040】

You used those which postscript are done (Working Example 26～30 and Comparative Example 6～9 ) as each component and like the Table 10 combining, as follows you produced aerosol type water repellent with method which is similar to Working Example 1, appraised, showed evaluation result in (Table 12 ).

Furthermore details of A of (Table 10 ) were shown in (Table 11 ).

【0041】

【表 10】

[Table 10]

成 分		実 施 例					比 較 例			
		26	27	28	29	30	6	7	8	9
(A)	(A-13) (A-20) (A-21) (A-22) (A-23) (A-24) (X-4) (X-5)	5	5	5	5	5	5	5	0.1	30
(B)	I P A	70	70	70	70	70	70	70	74.9	45
(C)	D M E プロパン	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5	20 5

(各数字は重量%の値である)

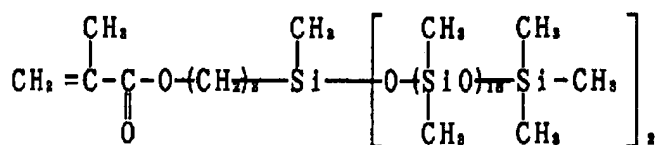
【0042】

(表 10)中の(A)の組成は下記のものである。

(A-20)

(a-5):下式のオルガノポリシロキサン(化 6)と、

【化 6】



[0042]

composition of (A) in (Table 10) is below-mentioned ones.

(A-20)

organopolysiloxane of (a-5):formula below (Chemical Formula 6) with,

[Chemical Formula 6]

メチルメタクリレート	(MMA)と、	2	ーエチルヘキシルアクリ	レート(2ーE
methyl methacrylate	(MMA) With,	2	-ethylhexyl acry	2 -E rate
HA)とを(化8)/MMA/2-EHA=50/35/15の重量比で重合せしめて				
Polymerizing HA) with weight ratio of (Chemical Formula 8) /MMA/2-EHA=50/35/15				
得た、重量平均分子量 58,000 のシリコングラフトアクリル樹脂 100 部 (b-1):前出 50 部 (c-1):前出 50 部 (A-21) (a-4)/(b-1)/(c-4)= 100 部/50 部/ 50 部 (A-22) (a-1)/(a-4)/(b-1)/(c-1)=90 部/10 部/ 100 部/ 100 部(A-23) (a-1)/(a-4)/(b-1)/(c-1)=50 部/50 部/ 100 部/ 100 部(A-24) (a-1)/(a-4)/(b-1)/(c-1)=10 部/90 部/ 100 部/ 100 部(X-4) (a-4)/(c-1)=100 部/100 部 (X-5)				
It acquired, silicone graft acrylic resin 100 parts (b - 1):depicted above 5 0 part (c - 1):depicted above 5 0 part of weight average molecular weight 58,000 (A - 21) (a - 4) / (b - 1) / (c - 4) = 100 parts/5 0 part/ 5 0 part (A - 22) (a - 1) / (a - 4) / (b - 1) / (c - 1) = 90 part/10 part/ 100 parts/ 100 parts (A - 23) (a - 1) / (a - 4) / (b - 1) / (c - 1) = 50				

part/5 0 part/ 100 parts/ 100 parts (A - 24 ) (a - 1 ) / (a - 4 ) / (b - 1 ) / (c - 1 ) = 10 part/9 0 part/ 100 parts/ 100 parts (X - 4 ) (a - 4 ) / (c - 1 ) = 100 parts/100 parts (X - 5 )									
(a-4) / (b	-	1)	100 部	/	500	部			
b (a - 4 ) /	-	1)	100 parts	/	500	Section			

【0043】

[0043]

成 分		配 合						
		(A-20)	(A-21)	(A-22)	(A-23)	(A-24)	(X-4)	(X-5)
(a)	(a-1) (a-4) (a-5)	100	100	90 10	50 50	10 90	100	100
(b)	(b-1)	50	50	100	100	100		500
(c)	(c-1) (c-4)	50	50	100	100	100	100	

(各数字は重量部の値である)

【表 11】

[Table 11]

【0044】

[0044]

【表 12】

[Table 12]

実施例 26～30、比較例 6～10 の評価結果

成 分		実 施 例					比 較 例			
		26	27	28	29	30	6	7	8	9
生	撥水性	100	100	100	100	100	100	100	50	100
地	外 観	○	○	○	○	○	○	×	○	×
1	風 合 い	○	○	○	○	○	○	×	○	×
生	撥水性	100	100	100	100	100	80	90	50	100
地	外 観	○	○	○	○	○	○	×	○	×
2	風 合 い	○	○	○	○	○	○	×	○	×
生	撥水性	100	100	100	100	100	70	90	50	100
地	外 観	○	○	○	○	○	○	×	○	×
3	風 合 い	○	○	○	○	○	○	×	○	×

【0045】

[0045]

【発明の効果】

[Effects of the Invention]

本発明のエアゾール型撥水处理剤は、環境に悪影響を及ぼすことが少なく、簡便な処理方法で、繊維等の被処理物に従来品と同等以上の耐久性に優れた撥水性、撥水持続性を付与できるものであり、撥水处理剤として極めて有用な

aerosol type water-repellent treatment medicine of this invention causes adverse effect to environment, it is small, with simple processing method, being something which can grant water repellency、water repellency retention which in fiber or other matter being treated is superior in durability of

**JP2000186279A**

**2000-7-4**

ものである。

conventional goods and same or greater, they are quite useful ones as water-repellent treatment medicine.

また、繊維以外でもガラス、プラスチック、石材、金属などにも撥水性を付与できる。

In addition, with other than fiber and water repellency can be granted in glass, plastic, stone, metal etc.